

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
(СПбГУ)

Кафедра электроники твёрдого тела  
Направление «физика»



**Влияние кислорода на взаимодействие графена с металлом**

Бакалаврская работа студента

\_\_\_\_\_ **Гращенко Владимира Сергеевича**

Научный руководитель:

\_\_\_\_\_ д. ф.-м. н., доц. **Усачёв Д. Ю.**

Рецензент:

\_\_\_\_\_ к. ф.-м. н., **Смирнов А. Н.**

Санкт-Петербург

2017

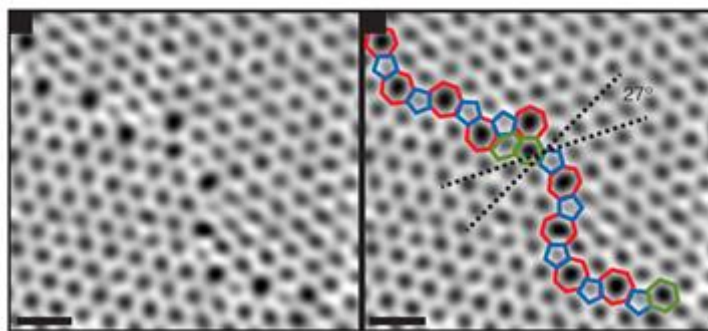
## Оглавление

<b>Введение .....</b>	<b>3</b>
<b>1 Литературный обзор.....</b>	<b>4</b>
1.1 Кристаллическая и электронная структура графена .....	4
1.2 Формирование графена .....	7
1.3 Влияние подложки на свойства графена .....	8
1.4 Интеркаляция .....	10
1.5 Цели и задачи исследования.....	11
<b>2 Экспериментальные методы .....</b>	<b>13</b>
2.1 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия .....	13
2.2 Фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением .....	15
2.3 Оборудование.....	17
<b>3 Экспериментальные результаты .....</b>	<b>18</b>
3.1 Формирование систем и особенности структуры графена на Co(0001) и Ir(111) .....	18
3.2 Графен на кобальте интеркалированный кислородом .....	19
3.3 Электронная структура графена на Ir(111) после интеркаляции кислорода .....	24
<b>Заключение.....</b>	<b>27</b>
<b>Литература .....</b>	<b>29</b>

## Введение

Графен – это двумерный кристалл углерода, который вызывает возрастающий интерес к изучению графеновых слоёв и систем на основе графена с момента изучения его транспортных свойств в 2004 году [1]. Благодаря своим уникальным свойствам, графен является перспективным материалом для применения в нанoeлектронике: в качестве логических элементов, элементов дисплеев, солнечных батарей, электропроводящих материалов и т. д. Электронные состояния в графене обладают линейной дисперсией вблизи уровня Ферми, благодаря чему носители заряда в графене обладают рекордно высокой подвижностью. Также графен является бесщелевым полупроводником, то есть обладает нулевой запрещённой зоной. Для создания элементов электроники необходимо получать графеновые системы с заданной структурой и свойствами. Поэтому управление электронной структурой графена является одной из важнейших задач в современной физике конденсированного состояния [2].

Так как графен обладает двумерной кристаллической структурой, его свойства могут значительно меняться из-за контакта с различными подложками. Также наличие дефектов, может значительно влиять на свойства графена. Пример дефектов между зёрнами изображён на рис. 1. Границы зёрен в графене образуются путём соединения островов в начальной фазе роста. Данные дефекты можно увидеть с помощью просвечивающего электронного микроскопа или сканирующего туннельного микроскопа. Но так как в большинстве случаев графен



*Рис. 1 Изображение просвечивающего электронного микроскопа (из работы [3]). Видна граница между зёрнами, повернутыми друг относительно друга.*

формируется на металлической подложке, получить крупномасштабную информацию о распределении границ зёрен проблематично. Для эффективного определения микроструктуры графена необходим эффективный способ выявления межзёренных границ. Предположительно, такой способ визуализации дефектов без переноса графена селективное травление границ в результате реакции с кислородом. Поэтому в данной работе исследуется взаимодействие графена на различных подложках с кислородом.

В данной работе исследовались системы графен/Co(0001) и графен/Ir(111), полученные методом осаждения из газовой фазы (CVD). Данный метод позволяет получать графеновые слои толщиной в один атом высокого качества. После синтеза системы подвергались выдержке в кислороде и были охарактеризованы поверхностно-чувствительными методами. Основным методом исследования в работе являлся метод фотоэлектронной спектроскопии, позволяющий обнаружить изменение электронной структуры графена.

## **1 Литературный обзор**

### **1.1 Кристаллическая и электронная структура графена**

Графен представляет собой однослойную двумерную углеродную структуру, состоящую из правильных шестиугольников со стороной 1,422 Å и атомами углерода в вершинах [4]. Эта структура является составляющей графита, в котором такие графеновые слои располагаются друг над другом.

Каждый атом углерода в графене окружён тремя ближайшими соседями и обладает четырьмя валентными электронами, три из которых образуют  $sp_2$ -гибридизированные орбитали, расположенные в одной плоскости под углами  $120^\circ$  и формирующие ковалентные связи с соседними атомами. Четвёртый электрон, представлен ориентированной перпендикулярно этой плоскости негибридизированной  $2p_z$ -орбиталью.

Кристаллическая структура графена представлена на рис. 1.1(a). Она является двумерной гексагональной решёткой. Элементарная ячейка представляет собой ромб, содержащий в себе два атома А и В. Каждый атом при сдвиге на вектора элементарных трансляций образует подрешётку из эквивалентных ему атомов. Две подрешётки представлены на рис 1.1(a) разными цветами. Используя вектора трансляций нельзя получить одну подрешётку из другой. Постоянная решётки равна  $2,464 \text{ \AA}$  [4]. Первая зона Бриллюэна в обратном пространстве имеет вид правильного шестиугольника.

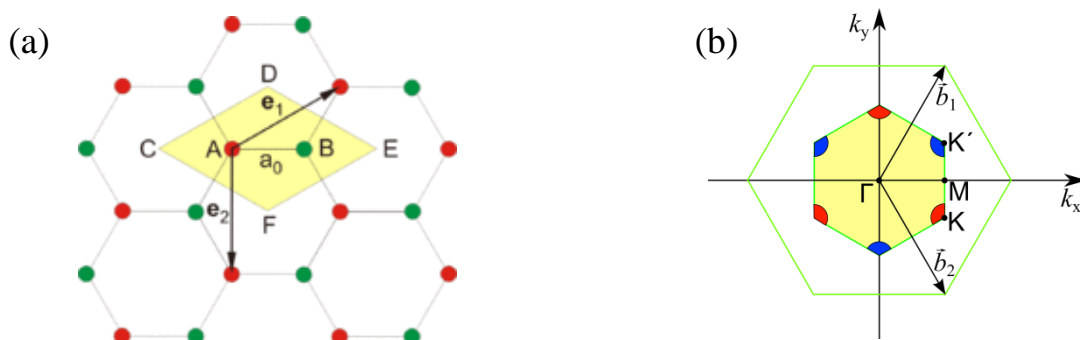


Рис. 1.1 (a) Кристаллическая структура графена. (b) Первая зона Бриллюэна в обратном пространстве,  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$  вектора обратной решётки.

Как говорилось ранее, на внешней оболочке атома углерода находится 4 валентных электрона, три из которых образуют  $sp_2$ -гибридизированные связи с соседними атомами решётки, а оставшийся электрон находится в  $2p_z$ -состоянии. Он отвечает за образование энергетических зон в графене. Электронная структура графена подробно рассчитана в статье [5]. В приближении сильной связи полная волновая функция всех электронов кристалла записывается в виде суммы волновых функций электронов из разных подрешёток:

$$\psi = \varphi_1 + \lambda \varphi_2 \quad (1.1)$$

где  $\lambda$  - параметр,  $\varphi_1, \varphi_2$  определяются выражениями:

$$\varphi_1 = \sum_A e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_A} X(\vec{r} - \vec{r}_A) \quad (1.2)$$

$$\varphi_2 = \sum_B e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_B} X(\vec{r} - \vec{r}_B) \quad (1.3)$$

$r_A, r_B$  - радиус-векторы, направленные на узлы кристаллической решётки;

$X(\vec{r} - \vec{r}_A), X(\vec{r} - \vec{r}_B)$  – волновые функции, центрированные на атомах подрешёток А и В.

Энергетический спектр электронов в графене имеет вид:

$$E = \pm s \sqrt{(1 + 4 \cos^2 \left( \frac{k_y a}{2} \right) + 4 \cos \left( \frac{k_y a}{2} \right) \cos \left( \frac{k_x a \sqrt{3}}{2} \right)}, \quad (1.4)$$

где “+” даёт решение для  $\pi$  - зоны, а “-” для  $\pi^*$  - зоны,  $s$  перед корнем это матричный элемент гамильтониана.

Дисперсионная зависимость 1.4 представлена на рис. 1.2. Уровень Ферми разделяет валентную зону и зону проводимости. Точки соприкосновения  $K$  и  $K'$  этих зон называются дираковскими точками. Около этих точек зонная диаграмма графена имеет вид конуса, т.е. дисперсионная зависимость становится линейной  $E = \hbar v_F k$ , где  $v_F$  – скорость Ферми. Так как данным спектром обладает фотон, то говорят, что квазичастицы в графене обладают нулевой эффективной массой и подчиняются уравнению Дирака.

Стоит отметить, что данные особенности электронной структуры, такие как линейный характер дисперсионной зависимости и отсутствие запрещённой зоны, характерны для свободного графена. В реальных условиях графен находится на

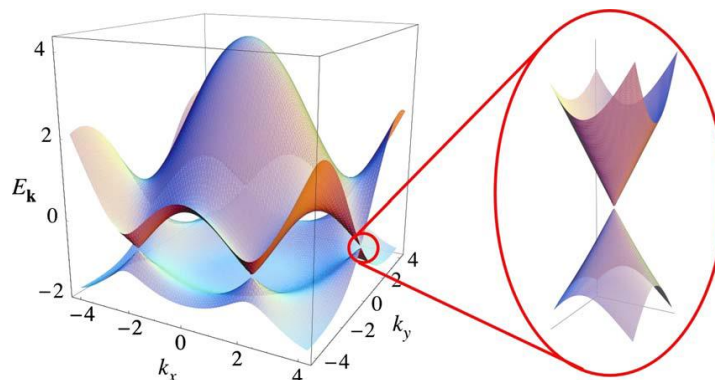
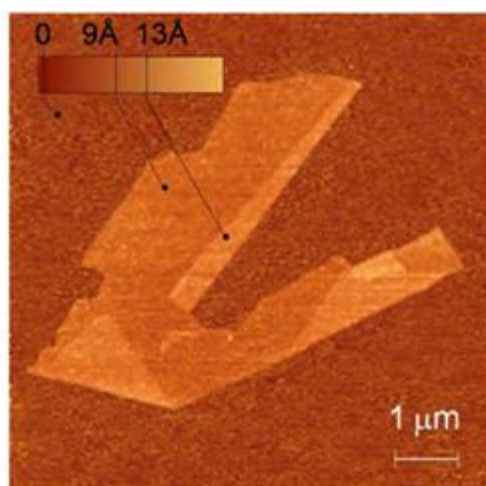


Рис. 1.2 Дисперсионная зависимость в зоне Бриллюэна. Справа увеличенное изображение показывает, что дисперсионная зависимость в окрестности точки  $K$  зоны Бриллюэна имеет вид конуса.

поверхности подложки, взаимодействие с которой сильно влияет на его свойства.

## 1.2 Формирование графена

Существует несколько подходов к формированию графена. Первые результаты относятся к изучению графена, полученного с помощью механического отщепления слоёв от объёмного графита [1]. Данный метод позволяет получать графен с кристаллической структурой высокого качества. Одним из таких способов является расщепление графита с помощью скотча. Пример плёнки полученной этим методом изображён на рис. 1.3 . Таким способом можно получать графен толщиной в один или более слоёв. Но так как это ручная процедура, то данный метод подходит для лабораторных исследований, но



*Рис.1.3 АСМ-изображение плёнки, полученной с помощью механического отщепления от объёмного монокристалла графита (из работы [6]).*

совершенно непригоден для массового производства графена.

Второй распространённый способ основан на разложении подложки карбида кремния при большой температуре (больше  $1100^{\circ}\text{C}$ ) [7]. При нагреве атомы кремния испаряются из поверхностного слоя, а оставшиеся атомы углерода образуют упорядоченную графитоподобную структуру. Таким методом можно получать графеновые слои на большой поверхности. Но качество

сформированной структуры значительно зависят от исходной поверхности кристалла SiC и параметров синтеза.

В данной работе для формирования графена использовался метод осаждения из газовой фазы (CVD). Данный метод позволяет получать графеновые слои толщиной в один атом высокого качества. CVD-синтез представляет собой выдержку нагретой металлической подложки в парах углеводородов с условиями сверхвысокого вакуума. В результате чего происходит диссоциация молекул углеводородов на поверхности подложки и дальнейшее формирование графена. Возможность применения данного метода обнаружена на поверхностях d-металлов, таких как Cu, Fe, Co, Ni, Ir, Pt, Rh, Ru, Re, Pd. Известно, что после формирования одного углеродного слоя адсорбция углерода значительно уменьшается. В результате чего скорость формирования второго слоя оказывается меньше. Поэтому CVD-синтез позволяет формировать одноатомные слои графена. К недостаткам этого метода можно отнести ограниченное число металлических подложек.

### **1.3 Влияние подложки на свойства графена**

Так как графен обладает двумерной кристаллической структурой, его свойства могут значительно меняться из-за контакта с различными подложками. Атомы углерода взаимодействуют с поверхностью подложки. Такое взаимодействие оказывает влияние на электронную структуру графена. Взаимодействие определяется энергией связи атомов углерода с подложкой. То есть энергией, которая требуется, чтобы удалить графен с поверхности металла. Например, для Co(0001) эта энергия связи равна 0.16 эВ/атом. Данный случай относится к хемосорбции, то есть сильной связи. Тогда как для Cu и Au значение энергии примерно равно 0.03 эВ в расчёте на один атом. Это отвечает слабой связи, то есть физической адсорбции [8]. Примеры характеристик графена на различных подложках представлены в таблице 1.



Таблица 1 Характеристики графена на различных подложках.  $d$  – расстояние между графеном и подложкой,  $\Delta E$  – энергия связи с подложкой, то есть энергия, в расчёте на один атом, требуемая для удаления графена с подложки,  $\Phi_m$  и  $\Phi$  работы выхода чистой металлической поверхности, свободного и адсорбированного графена соответственно (из работы [8]).

	Gr	Ni	Co	Pd	Al	Ag	Cu	Au	Pt
$d$ (Å)		2.05	2.05	2.30	3.41	3.33	3.26	3.31	3.30
$\Delta E$ (эВ)		0.125	0.160	0.084	0.027	0.043	0.033	0.030	0.038
$\Phi_m$ (эВ)		5.47	5.44	5.67	4.22	4.92	5.22	5.54	6.13
$\Phi$ (эВ)	4.48	3.66	3.78	4.03	4.04	4.24	4.40	4.74	4.87

Также взаимодействие графена с подложкой определяется взаимным расположением атомов углерода и подложки. Часто несовпадение постоянных решётки графена и металла приводит к возникновению, так называемой структуры муара. Такая структура наблюдается, например, в случае графена на Ir(111), Ru(0001), Rh(111), также на грани Ni(110). Исключением является графен на Ni(111), где постоянные решётки отличаются меньше чем на 2%. Это приводит к тому, что возникает хорошо упорядоченная структура (1×1), в которой возможны определённые расположения атомов углерода, для которых система

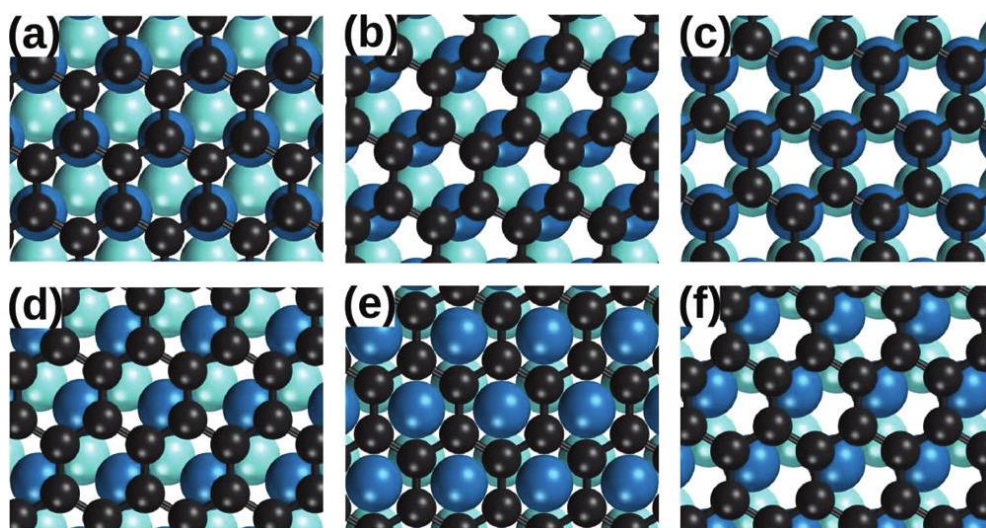


Рис. 1.4 Различное расположение атомов углерода относительно атомов никеля в системе графен/Ni(111) (из работы [9]). (a) top-fcc, (b) bridge-top, (c) top-hcp, (e) hcp-fcc, (f) bridge-hcp. Атомы углерода изображены чёрным цветом, первый слой атомов никеля тёмно-синим, второй слой светло-синим.

будет стабильна. На рис. 1.4 приведены различные модели относительного расположения атомов углерода в системе графен/Ni(111).

Связь графена с подложкой влияет также на вид дисперсионной зависимости. Например, для системы графен на Ni(111) или Co(0001) расстояние между графеном и подложкой равно  $2.05 \text{ \AA}$ , что означает хемосорбцию. Поэтому при формировании сильной связи происходит взаимодействие 3d орбиталей металла с  $\pi$  состояниями графена, из-за чего дисперсионная зависимость смещена вниз относительно уровня ферми. Но удаление графена на достаточное расстояние от подложки приводит к восстановлению дисперсионной зависимости, характерной для свободного графена [10].

## 1.4 Интеркаляция

Одним из эффективных способов управления электронной структурой графена является интеркаляция чужеродных атомов или молекул в пространство между графеновым слоем и подложкой. Первые исследования интеркаляции относятся к системе графен/Ni(111) [11]. Процедуру интеркаляции можно описать следующим образом. Сначала графен формируется на подложке. После этого на поверхность графена осаждается плёнка металла при комнатной температуре. Затем систему отжигают при определённых температурах, которая будет разная для различных напылённых атомов [12]. Стоит отметить, что также возможна интеркаляция газов под графен, например, таких как кислород и водород [13,14].

На рис. 1.5 представлена дисперсионная зависимость системы графен/Ni(111) в окрестности точки К зоны Бриллюэна, при интеркаляции различных металлов. Видно, что интеркаляция Cu и Ag приводит к смещению точки Дирака в сторону больших энергий связи и возникновению запрещённой зоны [15]. А интеркаляция Au приводит к восстановлению электронной структуры характерной для свободного графена. Стоит отметить, что также возможно растворение интеркалируемых атомов в объёме подложки. Например, данный процесс наблюдается при интеркаляции кремния под графен [16].

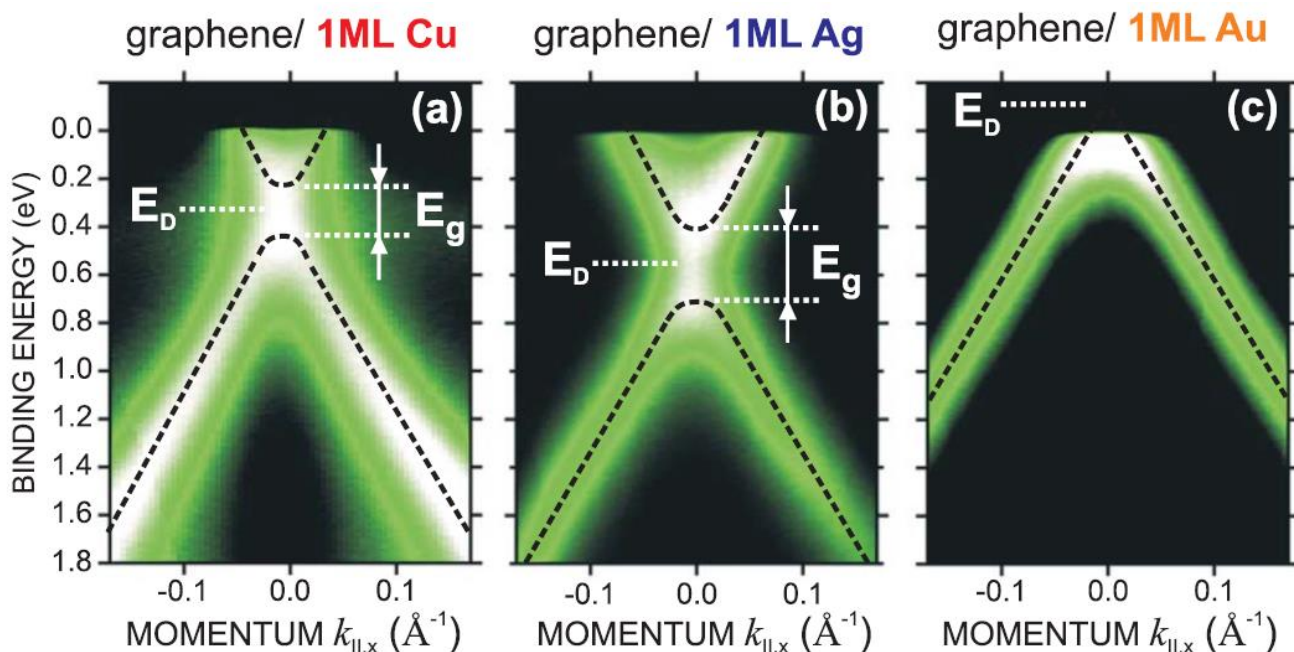


Рис. 1.5. Дисперсионная зависимость системы графен/Ni(111) в окрестности К-точки зоны Бриллюэна после интеркаляции (a) Cu, (b) Ag, (c) Au. (из работы [15]).

Таким образом, интеркаляция позволяет контролировать силу взаимодействия графена с подложкой и перенос заряда. Поэтому это эффективный способ управления электронной структурой графена.

## 1.5 Цели и задачи исследования

Цель данной работы состояла в изучении кристаллической и электронной структуры систем на основе графена, образованных методом CVD и интеркалированных кислородом. Две такие системы были рассмотрены в настоящей работе. Первый объект представляет собой сильно связанный графен с Co(0001), а вторая система это квазисвободный графен на Ir(111). Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- Методом CVD синтезированы изучаемые системы;
- С помощью методов РФЭС и ФЭСУР исследована система графен/Co(0001) после выдержки в кислороде и прогрева;
- Получена информация об изменении электронной и кристаллической структуры систем графен/O/металл;

- С помощью СЭМ и АСМ получена информация о микроструктуре системы графен/О/Ir(111).

## 2 Экспериментальные методы

### 2.1 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) - метод для изучения электронной структуры заполненных состояний на поверхности и приповерхностной области. Основой метода является фотоэффект, в котором электрон, первоначально поглощает фотон с энергией  $\hbar\omega$  и покидает твёрдое тело с кинетической энергией, определяемой выражением:

$$E_{\text{kin}} = \hbar\omega - E_i - \phi \quad (2.1)$$

где  $E_i$  - энергия связи электрона,  $\phi$  – работа выхода вещества. В методе ФЭС измеряется кинетическая энергия фотоэлектронов, но выражение (2.1) можно использовать для вычисления энергии связи.

Чаще всего процесс фотоэмиссии описывают с помощью трёхступенчатой модели, которая разделяет данный процесс на три этапа:

- Поглощение электроном кванта света, в результате чего он переходит в возбуждённое состояние
- Движение электронов к поверхности. Однако, только часть возбуждённых электронов будут двигаться в нужную сторону.
- Преодоление электроном потенциального барьера и выход в вакуум.

На рис. 2.1. показан процесс фотоэмиссии. Видно соответствие между плотностью заполненных состояний  $D(E_i)$  и спектром фотоэмиссии  $I(E_k)$ . В реальности в этом спектре также появляются пики плазменных потерь, оже – пики и непрерывный фон вторичных электронов (рис.2.2). Это связано с процессами упругого и неупругого рассеяния, в результате чего в вакуум вылетают и первичные, и вторичные электроны. Вероятность того, что рассеяние не произойдет, определяется длиной свободного пробега. Эти электроны и будут нести нужную информацию о структуре твёрдого тела.

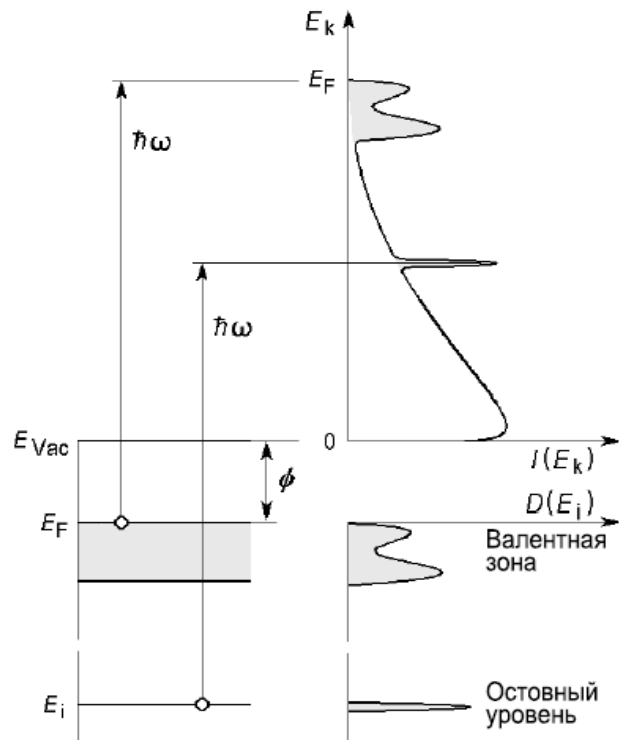


Рис. 2.1 Диаграмма процесса фотоэмиссии.

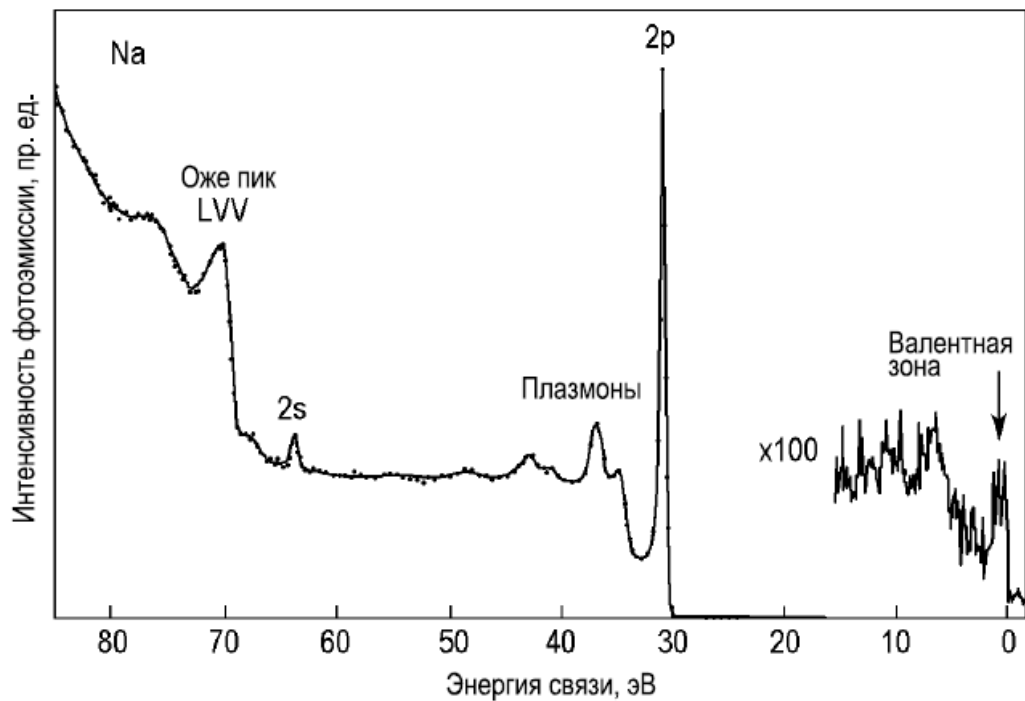


Рис. 2.2 РФЭС спектр Na. Выделены пики плазменных потерь и оже - пики. Пики валентной зоны слабые, потому что сечение фотоэлектрического возбуждения мелких уровней очень мало для типичных значений энергии в РФЭС.

Остовные уровни на спектре РФЭС выглядят как узкие острые пики,

соответствующие определённой энергии связи электронов. Эти пики характеризуют элемент, который находится в приповерхностной области. Следовательно, спектр РФЭС содержит информацию о химическом составе поверхности. Положение пиков основных уровней может меняться в зависимости от химического окружения атома. Это можно объяснить увеличением электрического заряда на данном атоме, вследствие чего усиливается электронное экранирование, которое приводит к ослаблению связи электрона. Или, наоборот, при уменьшении электрического заряда атома экранирование ослабевает и увеличивается энергия связи электрона.

## 2.2 Фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением

Фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (ФЭСУР) является основным методом для получения дисперсионных зависимостей заполненных электронных состояний валентной зоны кристаллов. В ФЭСУР используются фотоны относительно низких энергий (менее 50 эВ), из-за этого в фотоэмиссионном процессе происходит возбуждение только валентных уровней.

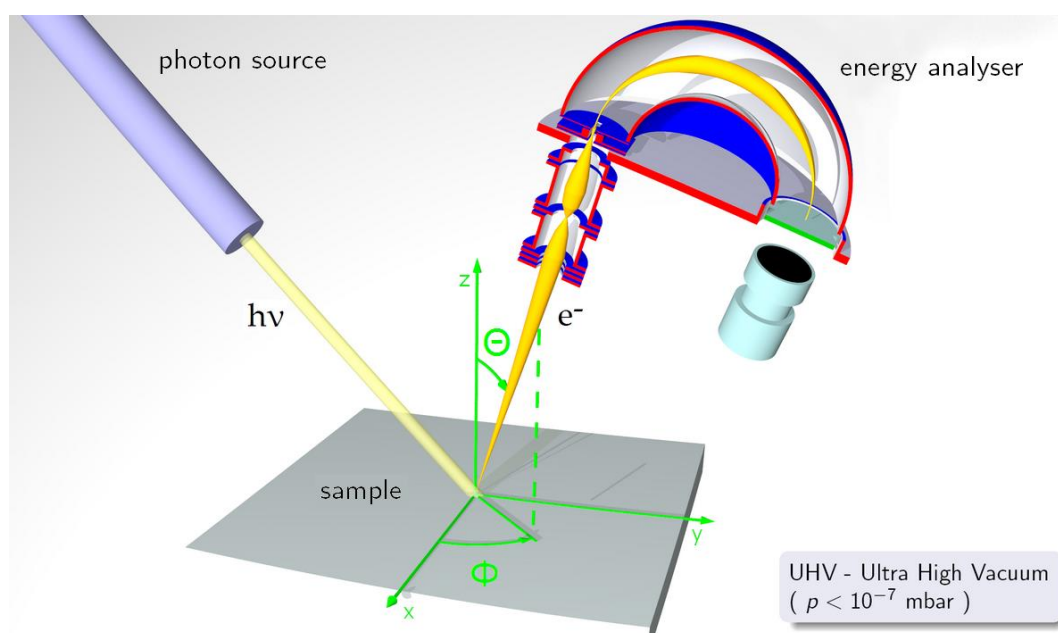


Рис. 2.3 Фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением.

В ФЭС с угловым разрешением детектируются фотоэлектроны, испускаемые только в определённом направлении. В этом типе измерений фиксируется не только энергия электрона, но и его волновой вектор, что позволяет определять закон дисперсии поверхностных состояний.

Кинетическую энергию фотоэлектрона можно записать в виде:

$$E_{\text{kin}} = \frac{\hbar^2(k_{\perp}^{\text{out}^2} + k_{\parallel}^{\text{out}^2})}{2m} \quad (2.2)$$

где  $k_{\parallel}^{\text{out}}$  и  $k_{\perp}^{\text{out}}$  параллельные и перпендикулярные поверхности компоненты волнового вектора в вакууме. Индекс out показывает, что волновой вектор  $k^{\text{out}}$  относится к электрону, который уже покинул твёрдое тело.

Поскольку при переходе через поверхность электрон теряет часть своей энергии, перпендикулярная составляющая  $k_{\perp}^{\text{in}}$  уменьшается, при этом параллельная компонента  $k_{\parallel}^{\text{in}}$  сохраняется с точностью до вектора обратной решётки кристалла  $G$ :  $k_{\parallel}^{\text{out}} = k_{\parallel}^{\text{in}} + G$ . Если  $k^{\text{out}}$  образует угол  $\theta$  с нормалью к поверхности, то можно записать:

$$k_{\parallel}^{\text{out}} = k^{\text{out}} \sin \theta = \sqrt{\frac{2mE_{\text{kin}}}{\hbar^2}} \sin \theta \quad (2.3)$$

Меняя полярный угол  $\theta$  и измеряя фотоэмиссионные спектры, можно получить дисперсионную зависимость  $E_i(k_{\parallel}^{\text{in}})$ . При этом азимутальный угол фиксирован. Для каждого полярного угла из спектра ФЭС определяют энергию связи электрона  $E_i$  и параллельную компоненту волнового вектора  $k_{\parallel}^{\text{in}}$ .

Так как данный метод требует измерений зависимости энергетического спектра фотоэлектронов от направления их движения  $\theta$ , высокое угловое разрешение анализатора является одним из самых важных условий.



## 2.3 Оборудование

Данные ДМЭ, ФЭСУР и РФЭС с использованием рентгеновского излучения  $\text{Al K}_\alpha$  получены на модуле ультрафиолетовой и рентгеновской спектроскопии станции NanoLab в Ресурсном Центре "Физические методы исследования поверхности" Научного парка СПбГУ ([www.surface.spbu.ru](http://www.surface.spbu.ru)). Данные СЭМ получены с помощью электронного сканирующего микроскопа станции Zeiss AURIGA Laser в Междисциплинарном Ресурсном Центре по направлению «Нанотехнологии» Научного парка СПбГУ. Рельеф поверхности графена изучен с помощью атомно-силового микроскопа NTEGRA Aura фирмы NT-MDT в лаборатории Физической электроники кафедры Электроники Твёрдого Тела.

### 3 Экспериментальные результаты

#### 3.1 Формирование систем и особенности структуры графена на Co(0001) и Ir(111)

Методы синтеза графена на Co(0001) и Ir(111) подробно описаны в работах [17,18]. Плёнка Co формировалась на кристалле W(110) в условии сверхвысокого вакуума. Поверхность вольфрама очищалась с помощью отжига в атмосфере кислорода до  $1200^{\circ}\text{C}$  при давлении  $10^{-7}$  мбар и дальнейшего кратковременного отжига при температуре  $1600^{\circ}\text{C}$ . Чистота кристалла W(110) контролировалась при помощи ДМЭ.

После очистки на поверхность W(110) осаждались тонкая плёнка кобальта толщиной около 10 нм. Осаждение происходило из стержня при бомбардировке его электронами. Качество осаждённых плёнок также контролировалось ДМЭ.

Графен на поверхности кобальта формировался из молекул  $\text{C}_3\text{H}_6$  при помощи метода газофазного осаждения (CVD). Синтез происходил при температуре  $610^{\circ}\text{C}$  и давлении  $8 \cdot 10^{-7}$  мбар в течение 15 мин. Картина ДМЭ полученной системы изображена на рис. 3.1. При таких условиях синтеза на картине ДМЭ видны дугообразные рефлексy, соответствующие доменам повёрнутым друг относительно друга [17]. Также стоит отметить, что возможно формирование

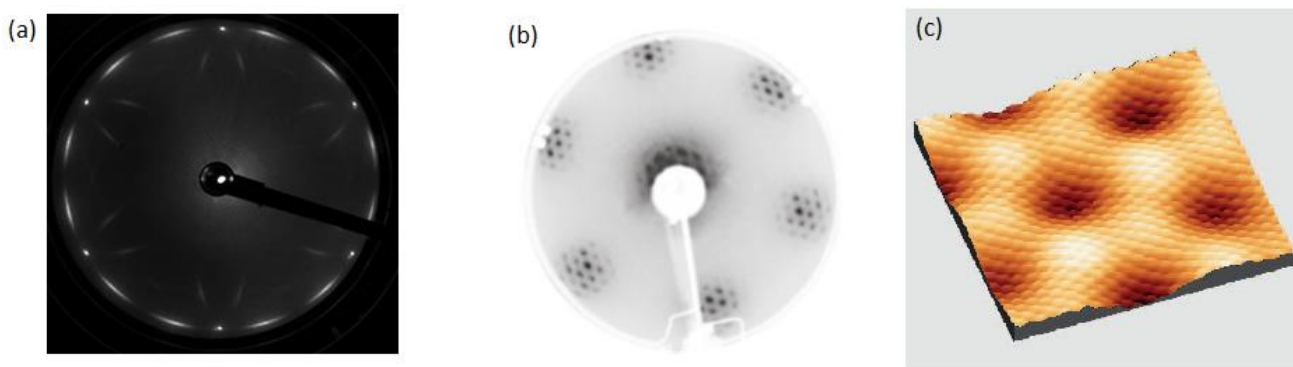


Рис. 3.1 (a) Картина ДМЭ для системы графен/Co(0001). Видны дугообразные рефлексy, отвечающие доменам повёрнутым друг относительно друга. (b) Картина ДМЭ для графена на Ir(111) (из [13]). (c) СТМ-изображение для графен/Ir(111) [19].

высоко ориентированного графена на кобальте как это было продемонстрировано в статье [20]. В этой работе синтез проходил при температуре 430°C на подложке кобальта толщиной 3 нм. Похожая структура была получена в статье [21]. Здесь графен был получен на кобальте толщиной 10 нм при температуре синтеза 660°C. Это свидетельствует о том, что ориентированность графена на кобальте зависит от параметров синтеза.

Интеркаляция кислорода в системе графен/Co(0001) производилась с помощью выдержки образца в атмосфере кислорода под большим давлением (около 9.5 бар) в течение суток и последующего кратковременного прогрева в сверхвысоком вакууме до 300°C.

Также в данной работе рассматривается графен на Ir(111). Синтез данной системы происходил при температуре 1100°C и давлении  $10^{-7}$  мбар. Так как постоянная решётки грани Ir(111) 2.715 Å, что существенно больше, чем у графена (2,464). Из-за этого образуется структура муара ( $9.32 \times 9.32$ ), то есть графен становится волнистым (рис. 3.1 с). Такая структура на картине ДМЭ проявляется параллельными рядами из рефлексов (рис. 3.1 b). Это говорит о неоднородности взаимодействия графена с Ir(111). Для системы графен/Ir(111) интеркаляция происходила при прогреве в атмосфере кислорода при температуре 250°C, давлении  $1 \cdot 10^{-5}$  мбар в течение 10 минут.

### **3.2 Графен на кобальте интеркалированный кислородом**

Был сформирован чистый графен на Co(0001), после чего были сняты фотоэлектронные спектры. РФЭС спектры чистого графена на кобальте характеризуются одной узкой C 1s компонентой с энергией связи 285 эВ (рис 3.2), что на 0.5 эВ больше чем в графите. Это указывает на сильную связь графена с кобальтом. Взаимодействие определяется энергией связи атомов углерода с подложкой, то есть энергией, которая требуется, чтобы удалить графен с поверхности металла. В случае Co(0001) энергия связи составляет 0.16 эВ в расчёте на один атом, Для сравнения, энергия связи графена с золотом составляет

0.03 эВ/атом [8]. Большая энергия связи говорит об образовании химической

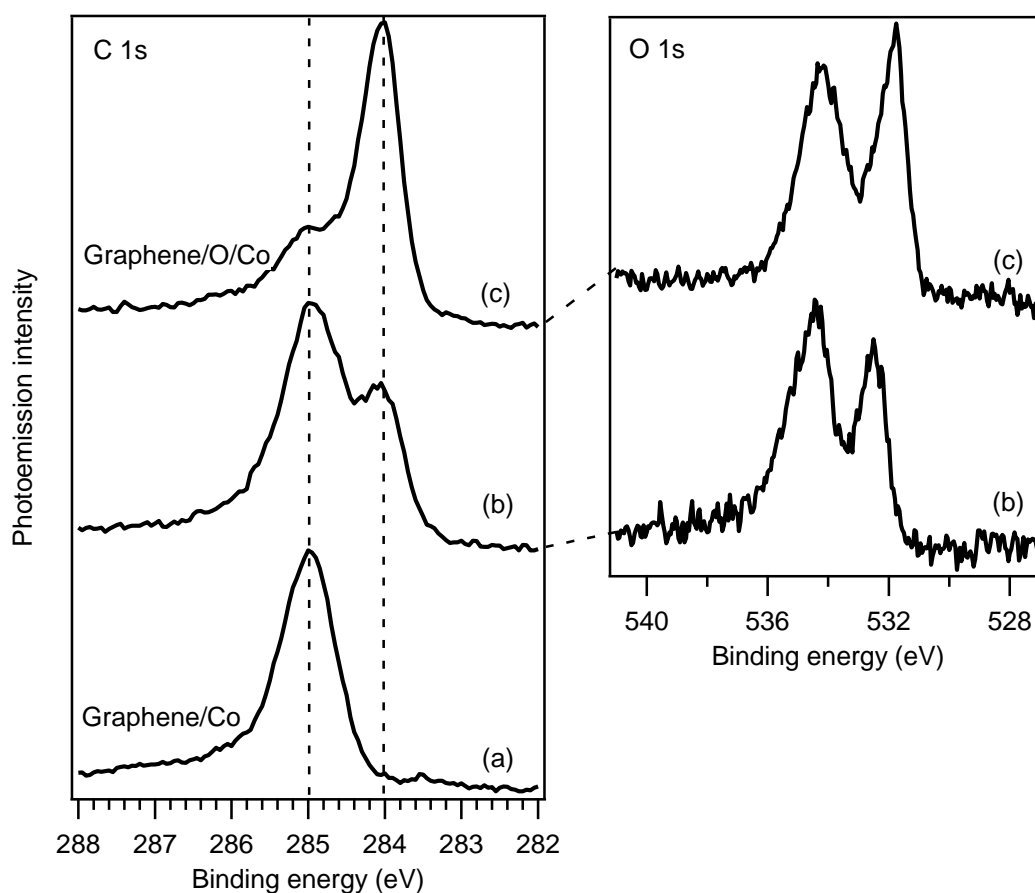


Рис. 3.2. Серии спектров РФЭС внутренних уровней C 1s и O 1s для чистого графена на кобальте (a), также после выдержки в кислороде (b) и прогрева (c). Компонента со стороны меньших энергий связи отвечает областям графена, слабо связанным с подложкой. Спектры получены при энергии фотонов 1486.6 эВ.

связи. Следовательно, происходит перераспределение заряда, поэтому пик C 1s сдвигается в сторону больших энергий связи.

Выдержка в кислороде при комнатной температуре приводит к появлению на спектре C 1s компоненты со стороны меньших энергий связи. Это говорит о том, что кислород начинает проникать под графен уже при комнатной температуре. Расщепление на две компоненты в спектрах РФЭС указывает на неоднородное взаимодействие графена с подложкой. Компонента со стороны меньших энергий связи соответствует атомам углерода слабо связанным с подложкой. После отжига при 300°C эта компонента становится доминирующей, а компонента соответствующая системе графен/Co(0001) уменьшается.

Зная интенсивность каждой из компонент в спектре C 1s, можно оценить количество атомов углерода, слабо взаимодействующих с подложкой. Так для рис. 3.2 (b) это количество будет равно 18% графена, а для (c) будет соответствовать 61%. Интенсивность можно вычислить, разложив спектр C 1s на компоненты (рис. 3.3 (a)).

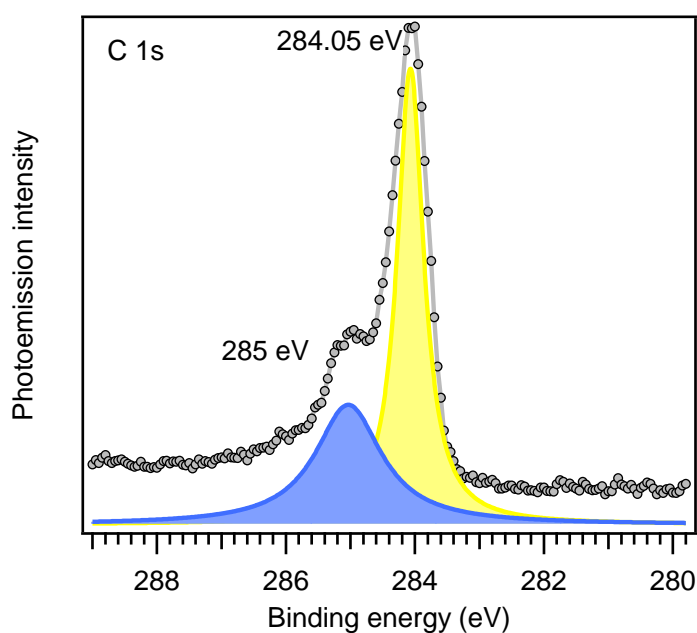


Рис. 3.3. (a) РФЭС спектр C 1s, отвечающий системе на рис. 3.2 (c) с разложением на компоненты.

В правой части рис. 3.2 представлены спектры O 1s. На них чётко видно расщепление на две компоненты. Адсорбция кислорода на поверхность Co исследовалась в работах [22–24]. В данных статьях показано, что при комнатной температуре и достаточном покрытии кислорода происходит формирование CoO. Поэтому, можно предположить, что пик со стороны меньших энергий связи в спектрах O 1s (рис. 3.2) отвечает оксиду кобальта. Но так как в спектрах Co 2p изменений не наблюдается (рис. 3.4 (a, b)), то можно сделать вывод, что графен не даёт Co окисляться. Спектры для оксидов кобальта представлены на рис. 3. 4 (c). Поэтому более вероятно, что кислород находится в приповерхностной области в атомарном виде. Но точно выяснить причину появления двух пиков в спектре O 1s только на основании данных фотоэлектронной спектроскопии проблематично.

Поэтому процесс интеркаляции можно описать следующим образом. После прогрева, кислород в молекулярном виде проникает под графен и диссоциирует на поверхности Co. Кислород собирается в острова, которые увеличиваются с ростом концентрации. А расщепление пика O 1s свидетельствует о неоднородном покрытии кислорода на Co(0001).

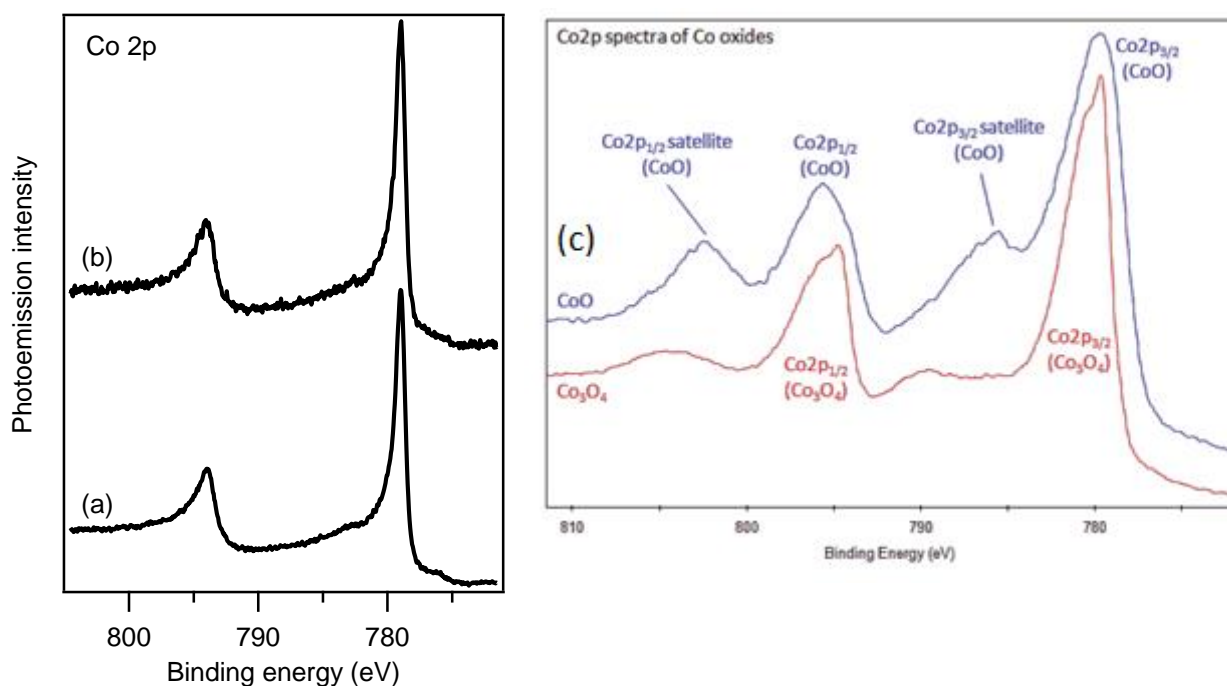


Рис. 3.4 РФЭС спектры Co 2p, (a) после выдержки в кислороде, (b) после прогрева. Спектры сняты при энергии фотонов 1486.6 эВ. (c) Спектры Co 2p для оксидов кобальта.

Ослабление связи графена с подложкой можно также обнаружить по изменению заполненных состояний валентной зоны. На спектрах ФЭСУР (рис. 3.5) наблюдаются несколько конусов, сдвинутых друг относительно друга. Это следствие доменной структуры графена на Co(0001). Электронная структура системы графен/Co(0001) хорошо известна [25]. Валентная зона смещена вниз от уровня Ферми на 2.8 эВ из-за взаимодействия 3d орбиталей Co с 2p состояниями углерода. Это свидетельствует о сильной связи графена с подложкой. После интеркаляции кислорода и дальнейшего прогрева  $\pi$  зона смещается в сторону меньших энергий связи, а интенсивность 3d состояний Co вблизи уровня Ферми уменьшается.

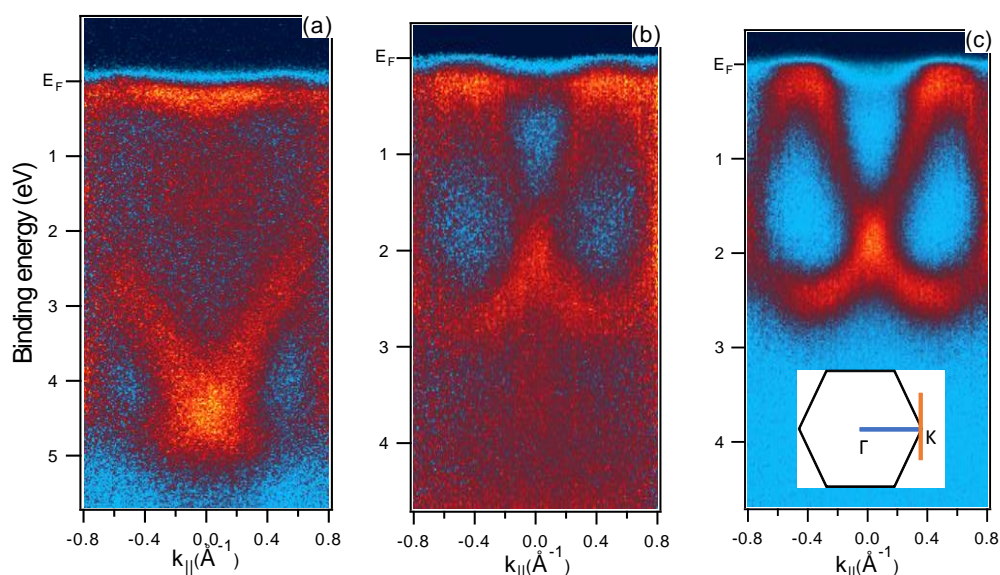


Рис. 3.5 Спектры ФЭСУР для чистого графена на  $\text{Co}(0001)$  (a), после выдержки в кислороде (b), после прогрева (c). Данные получены при энергии фотонов 40 эВ около K-точки поверхностной зоны Бриллюэна кобальта. Схема на (c) показывает направление измерений в  $k$ -пространстве. Синяя линия это направление измерений для (b), а красная для (a,c).

Лучше всего сдвиг валентной зоны заметен около  $\Gamma$ -точки зоны Бриллюэна. На рис. 3.6 видно, что интеркаляция кислорода и рост его концентрации в

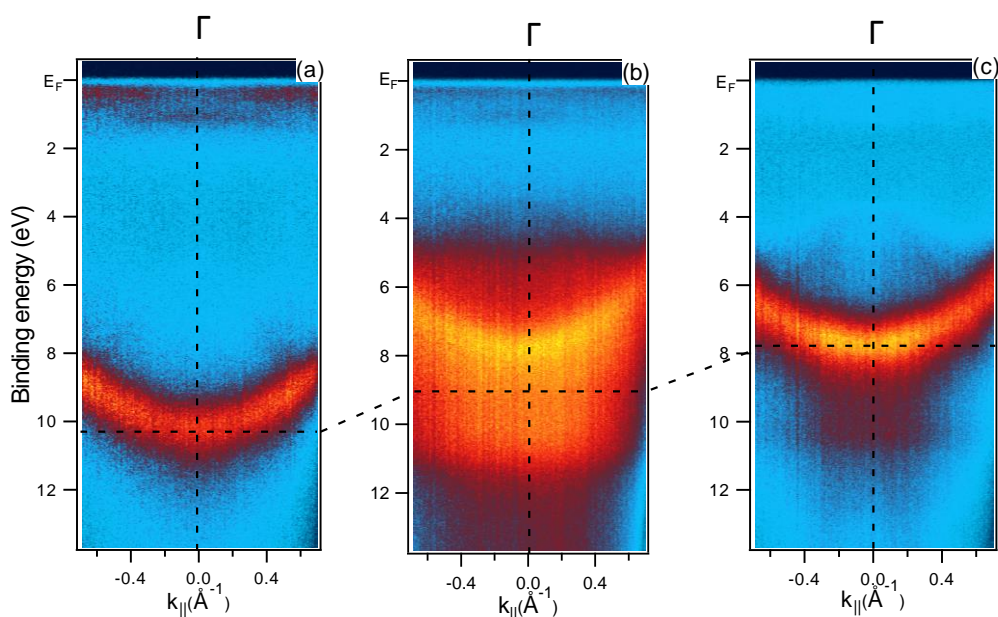


Рис. 3.6 Данные ФЭСУР для чистого на  $\text{Co}(0001)$  (a), после выдержки в кислороде (b), также после прогрева (c). Спектры получены для энергии фотонов 40 эВ вблизи  $\Gamma$ -точки зоны Бриллюэна. Наблюдается сдвиг валентной зоны в сторону уровня Ферми.



приповерхностной области приводит к тому, что  $\pi$  состояния смещаются в сторону уровня Ферми.

### 3.3 Электронная структура графена на Ir(111) после интеркаляции кислорода

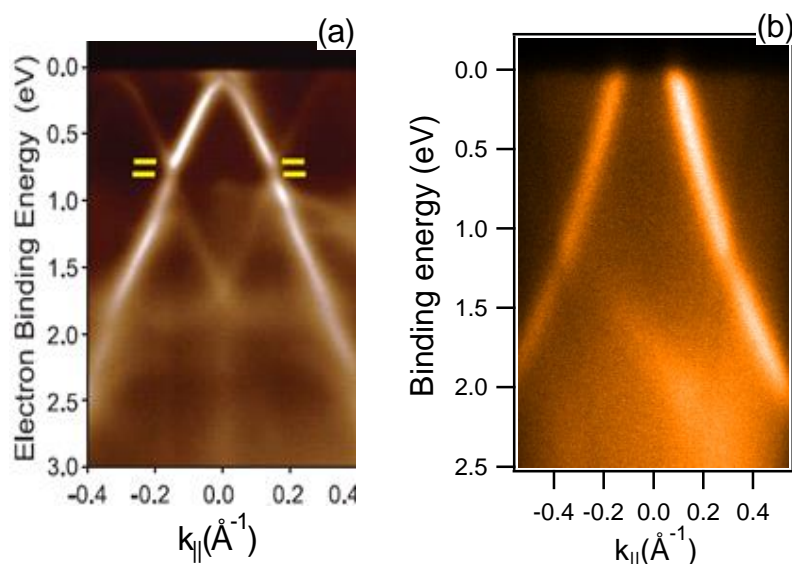


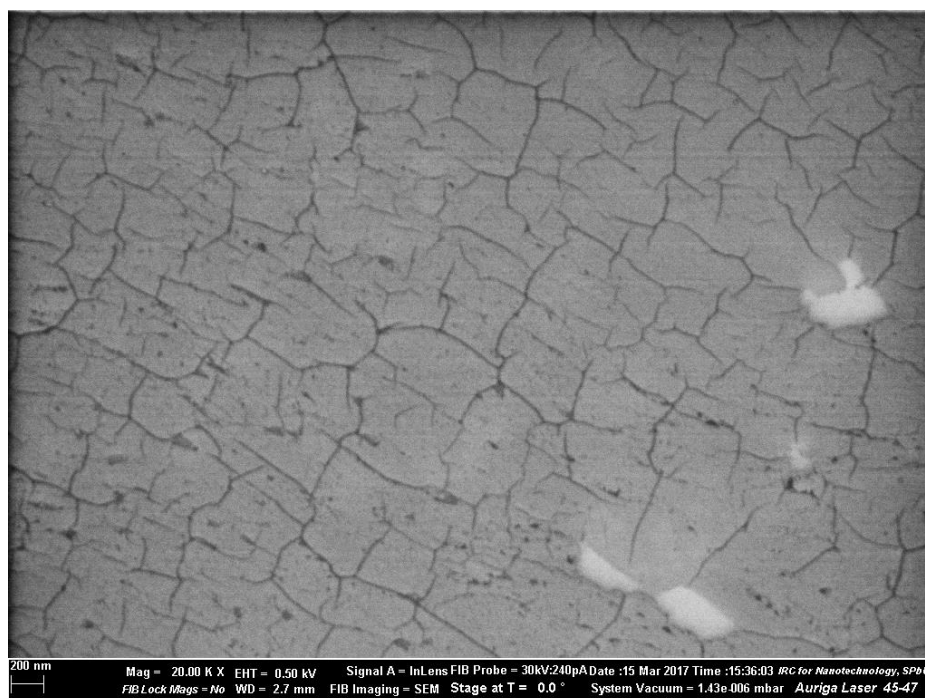
Рис. 3.7 (a) Электронная структура системы графен/Ir(111) (из работы [27]), (b) после интеркаляции кислорода. Данные получены около K-точки зоны Бриллюэна в направлении, перпендикулярном ГК.

Рассмотрим процесс интеркаляции кислорода для системы графен/Ir(111). В этой системе взаимодействие графена с подложкой слабое. Поэтому электронная структура близка к структуре свободного графена (рис. 3.7 (a)). Структура муара графена на Ir(111) приводит к тому, что период решётки в обратном пространстве становится в 10 раз меньше. Это приводит к появлению электронных состояний расположенных вокруг основного конуса и имеющих меньшую интенсивность [26]. Различия в постоянных решётки графена и подложки приводит к появлению небольших запрещённых зон в местах пересечения конусов [27].

Интеркаляция кислорода в системе графен/Ir(111) также была рассмотрена в статьях [13,28]. После прогрева в кислороде валентная зона смещается в сторону



меньших энергий связи и точка Дирака оказывается выше уровня Ферми (рис. 3.7 (b)). Это говорит о том, что кислород забирает электроны и часть состояний вблизи уровня Ферми оказывается не заполнена. Известно, что кислород приводит к допированию р-типа, так как он является акцептором электронов [13]. Дальнейший прогрев приводит к деинтеркаляции кислорода, сопровождающейся разрушением графена и появлению дополнительных дефектов [28]. Из-за этого повторная интеркаляция кислорода будет происходить при меньшей температуре. Так как проникновение кислорода происходит через дефекты в графеновой решётке.



*Рис. 3.8 СЭМ-изображение системы графен/Ir(111) после интеркаляции кислорода.*

Для исследования микроструктуры полученной системы использовались методы сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Эти методы позволяют с высоким разрешением получить изображение поверхности. На микрофотографии СЭМ системы графен/O/Ir(111) (рис 3.7. (а)) заметны особенности, которые проявляются в виде тёмных участков, напоминающих трещины. Но так как образец не подвергался длительному прогреву при большой температуре, можно сказать, что разрушения графена не

происходит. Поэтому данные особенности можно идентифицировать как морщины, то есть это возвышения над поверхностью графенового слоя. Для подтверждения этого были сняты АСМ-изображения. Они позволяют изучить рельеф поверхности. На рис. 3.9 (а) видно морщинистую структуру. Такую структуру можно объяснить тем, что при интеркаляции кислорода происходит уменьшение взаимодействия графена с Ir(111), из-за этого графен приподнимается и постоянная решётки графена увеличивается. Вследствие чего домены врезаются друг в друга и образуют морщины. Можно предположить, что при нагреве системы и деинтеркаляции кислорода, графен должен разгладиться, из-за восстановления связи графена с подложкой. Это наблюдается на рис. 3.9 (b), количество и высота морщин уменьшается.

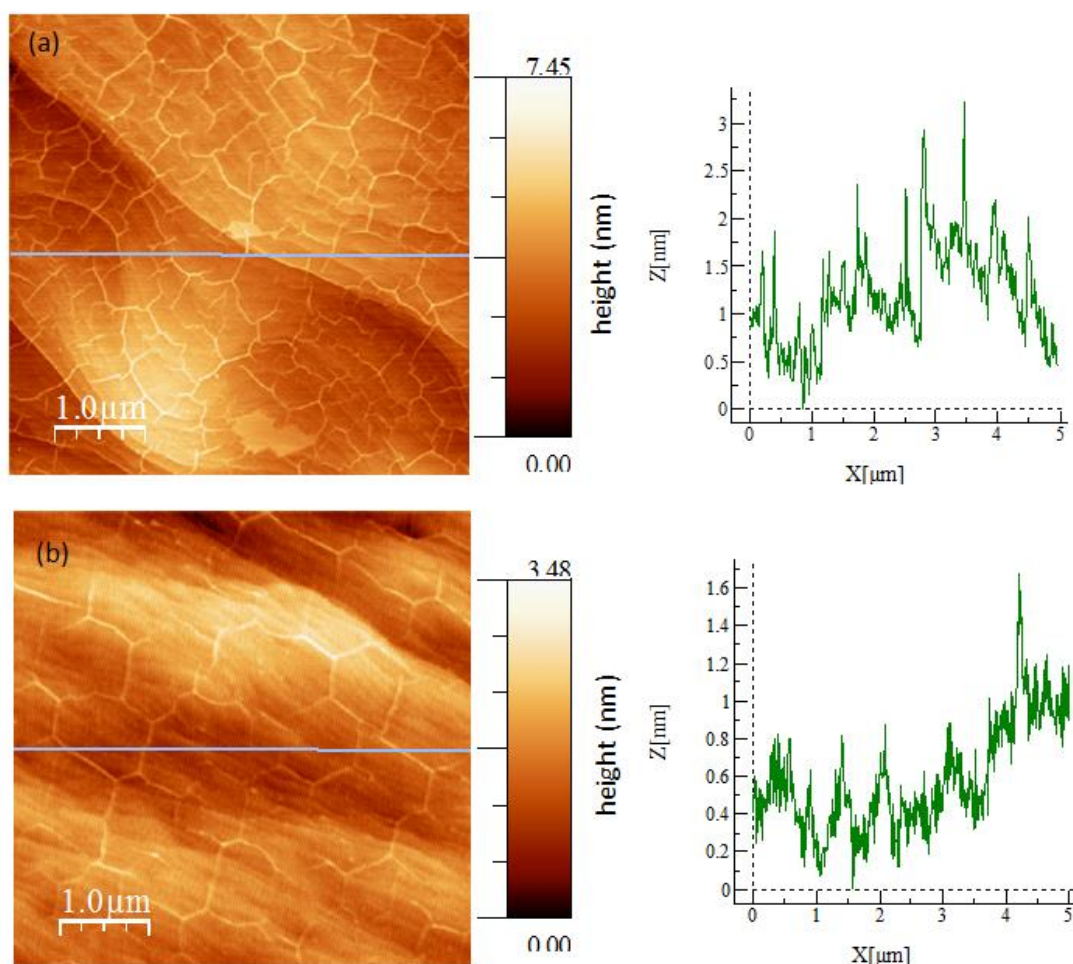


Рис. 3.9 АСМ-изображение системы графен/Ir(111), (a) после интеркаляции кислорода, (b) после дополнительного прогрева. Также соответствующие профили.

## Заключение

В работе представлены результаты исследований электронной структуры систем на основе графена, интеркалированных кислородом. Две такие системы были рассмотрены в настоящей работе. Методами РФЭС и ФЭСУР была получена информация об изменении электронной структуры системы графен/Co(0001) после выдержки в кислороде и прогрева. Установлено, что атомы кислорода начинают проникать под графен уже при комнатной температуре, однако для ускорения данного процесса требуется отжиг. На РФЭС спектрах C1s обнаружены две компоненты, отвечающие участкам графена, которые по-разному взаимодействуют с кислородом. Расщепление пика O 1s на две компоненты также указывает на неоднородное взаимодействие кислорода с кобальтом. Было установлено, что кислород находится преимущественно в приповерхностной области в атомарном виде без образования оксидной плёнки.

Также в работе изучены особенности электронной структуры графена при интеркаляции кислорода в межслоевое пространство между графеном и металлической подложкой. Данные ФЭСУР указывают на то, что сильное взаимодействие графена с Co(0001) постепенно ослабевает при увеличении концентрации кислорода в приповерхностной области. На спектрах ФЭСУР наблюдается сдвиг валентной зоны в сторону меньших энергий связи и уменьшение интенсивности 3d состояний Co вблизи уровня Ферми. Это указывает на уменьшение взаимодействия d оболочки с 2p состояниями графена. Сдвиг валентной зоны при интеркаляции кислорода также обнаружен в системе графен/Ir(111). После прогрева в кислороде данной системы точка Дирака оказывается выше уровня Ферми, что свидетельствует о переносе заряда.

С помощью СЭМ и АСМ изучена микроструктура системы графен/Ir(111). Установлено, что интеркаляция кислорода под графен приводит к образованию морщинистой структуры. Такая структура образуется из-за увеличения постоянной решётки графена при уменьшении взаимодействия между графеном и

Ir(111), в результате чего образуются морщины. После дополнительного прогрева, часть кислорода деинтеркалирует и восстанавливается изначальное взаимодействие графена с подложкой. Это приводит к уменьшению количества и высоты морщин.

Сравнивая полученные результаты можно сделать вывод, что в двух рассматриваемых системах интеркаляция происходила по-разному. Для проникновения кислорода в системе графен/Co(0001) достаточно комнатной температуры. Тогда как для системы графен/Ir(111) требуется отжиг в атмосфере кислорода при температуре 250 °C. Также из-за большого числа доменов повернутых друг относительно друга, кислород проникает под графен на Co не одинаково в разных местах. В результате чего, взаимодействие графена с кислородом неоднородно, в отличие от системы графен/Ir(111).

Автор выражает глубокую благодарность Олегу Юрьевичу Вилкову за получение экспериментальных данных ДМЭ, ФЭСУР и РФЭС, Владимиру Юрьевичу Михайловскому за получение данных СЭМ, а также Кириллу Андреевичу Бокай за получение данных АСМ.

Отдельно хочется поблагодарить научного руководителя Усачёва Дмитрия Юрьевича за помощь в проведении эксперимента, обсуждении и интерпретации результатов, а также за постановку задачи данной работы.

## Литература

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V Dubonos, I. V Grigorieva, and A. A. Firsov, *Sci. Vol.* **306**, 666 (2004).
- [2] E. V. Castro, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, N. M. R. Peres, J. M. B. L. Dos Santos, J. Nilsson, F. Guinea, A. K. Geim, and A. H. C. Neto, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 8 (2007).
- [3] P. Y. Huang, C. S. Ruiz-Vargas, A. M. van der Zande, W. S. Whitney, M. P. Levendorf, J. W. Kevek, S. Garg, J. S. Alden, C. J. Hustedt, Y. Zhu, J. Park, P. L. McEuen, and D. a Muller, *Nature* **469**, 389 (2011).
- [4] P. Trucano and R. Chen, *Nature* **258**, 136 (1975).
- [5] P. R. Wallace, *Phys. Rev.* **71**, 622 (1947).
- [6] A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **6**, 183 (2007).
- [7] A. J. Van Bommel, J. E. Crombeen, and A. Van Tooren, *Surf. Sci.* **48**, 463 (1975).
- [8] P. A. Khomyakov, G. Giovannetti, P. C. Rusu, G. Brocks, J. van den Brink, and P. J. Kelly, *Phys. Rev. B* **79**, 195425 (2009).
- [9] S. M. Kozlov, F. Viñes, and A. Görling, *J. Phys. Chem. C* **116**, 7360 (2012).
- [10] F. Mittendorfer, A. Garhofer, J. Redinger, J. Klimeš, J. Harl, and G. Kresse, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **84**, 2 (2011).
- [11] A. Nagashima, N. Tejima, and C. Oshima, *Phys. Rev. B* **50**, 17487 (1994).
- [12] Н. Р. Галль, Е. В. Рутков, А. Я. Тонтегоде, М. М. Усуфов, *ЖТФ* **69**, 72 (1999).
- [13] S. Ulstrup, M. Andersen, M. Bianchi, L. Barreto, B. Hammer, L. Hornekær, and P. Hofmann, *2D Mater.* **1**, 25002 (2014).
- [14] S. Watcharinyanon, C. Virojanadara, J. R. Osiecki, A. A. Zakharov, R. Yakimova,

- R. I. G. Uhrberg, and L. I. Johansson, *Surf. Sci.* **605**, 1662 (2011).
- [15] A. Varykhalov, M. R. Scholz, T. K. Kim, and O. Rader, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **82**, 1 (2010).
- [16] O. Vilkov, A. Fedorov, D. Usachov, L. V. Yashina, A. V. Generalov, K. Borygina, N. I. Verbitskiy, A. Grüneis, and D. V. Vyalikh, *Sci. Rep.* **3**, 1 (2013).
- [17] A. Varykhalov and O. Rader, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **80**, 6 (2009).
- [18] J. Coraux, A. T. N'Diaye, M. Engler, C. Busse, D. Wall, N. Buckanie, F. J. Meyer Zu Heringdorf, R. Van Gastel, B. Poelsema, and T. Michely, *New J. Phys.* **11**, (2009).
- [19] E. N. Voloshina, E. Fertitta, A. Garhofer, F. Mittendorfer, M. Fonin, A. Thissen, and Y. S. Dedkov, *Sci. Rep.* **3**, 1072 (2013).
- [20] D. Pacile, S. Lisi, I. Di Bernardo, M. Papagno, L. Ferrari, M. Pisarra, M. Caputo, S. K. Mahatha, P. M. Sheverdyaeva, P. Moras, P. Lacovig, S. Lizzit, A. Baraldi, M. G. Betti, and C. Carbone, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **90**, 1 (2014).
- [21] Д. Ю. Усачёв, А. В. Фёдоров, О. Ю. Вилков, А. В. Ерофеевская, А. С. Вопилов, *ФТТ* **57**, 1024 (2015).
- [22] B. Klingenberg, F. Grellner, D. Borgmann, and G. Wedler, *Surf. Sci.* **296**, 374 (1993).
- [23] F. Grellner, B. Klingenberg, D. Borgmann, and G. Wedler, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **71**, 107 (1995).
- [24] A. C. Kizilkaya, J. W. Niemantsverdriet, and C. J. Weststrate, *J. Phys. Chem. C* **120**, 4833 (2016).
- [25] A. Varykhalov, D. Marchenko, J. Sánchez-Barriga, M. R. Scholz, B. Verberck, B.

- Trauzettel, T. O. Wehling, C. Carbone, and O. Rader, *Phys. Rev. X* **2**, 1 (2012).
- [26] D. Usachov, A. Fedorov, O. Vilkov, V. K. Adamchuk, L. V. Yashina, L. Bondarenko, A. A. Saranin, A. Grüneis, and D. V. Vyalikh, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **86**, 1 (2012).
- [27] J. Sánchez-Barriga, A. Varykhalov, D. Marchenko, M. R. Scholz, and O. Rader, *Phys. Rev. B* **85**, 201413 (2012).
- [28] R. Larciprete, S. Ulstrup, P. Lacovig, M. Dalmiglio, M. Bianchi, F. Mazzola, L. Hornekær, F. Orlando, A. Baraldi, P. Hofmann, and S. Lizzit, *ACS Nano* **6**, 9551 (2012).